

[Chem. Pharm. Bull., 32, 1423 (1984)]

**Conversion of Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*e*] [1, 4] thiazines into
Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*d*] pyrroles through a Base-Induced
Extrusion of Sulfur**

KENJI KAJI, HIROMU NAGASHIMA, HIROHISA ODA

**塩基誘発脱硫による Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*e*] [1, 4] thiazine
の Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*d*] pyrrole への変換反応**

鍛冶健司, 長島 弘, 小田博久

1, 4-Thiazine と二個の 3(2*H*)-pyridazinone 環が縮合した dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*e*] [1, 4] thiazine 類には, 1, 6-dione (I), 1, 9-dione (II) および 4, 6-dione (III) の三種の構造が可能であるが, 5, 5'-dipyridazinyl sulfide からは I と II が, またその 4, 5'-isomer からは I と III が, それぞれ塩基性条件, 酸性条件で位置制御的環化により得られた。そのうち共通に得られる I のみが, DMF 中 K_2CO_3 の存在下, 150°, 3時間加熱することにより脱硫を受けて環縮小した pyrrole 体 (IV) を好収率で与えた。中間に episulfide を経る反応機構を提唱したが, 逆平行の関係に存在する二つの 3(2*H*)-pyridazine 環の寄与により, sulfide 結合の α 位は電子過剰となり, 一方 α' 位は電子不足の状態となるために脱硫が惹起されるものである。しかしながらそのような構造を持たない他の異性体 II, III は同条件下では脱硫反応はみられなかった。IV の構造はスペクトルデータから支持されるが, dipyridazinylamine 型化合物の光閉環反応により別途合成し, さらに確実なものにした。

[Chem. Pharm. Bull., 32, 4437 (1984)]

**Synthesis of Pyridazino [4, 5-*d*] [1, 3, 4] thiadiazines and the Ring
Contraction to Pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazines through Extrusion of
Sulfur**

KENJI KAJI, HIROMU NAGASHIMA, SHIGETO NAGAO,
KEIZO TABASHI, HIROHISA ODA

**Pyridazino [4, 5-*e*] [1, 3, 4] thiadiazine 誘導体の合成とその脱硫による
Pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazine 誘導体への環縮小反応**

鍛冶健司, 長島 弘, 長尾成人, 田橋圭三, 小田博久

5-[(α -Bromobenzylidene) hydrazino]-4-chloro-3 (2*H*)-pyridazinone (1) をチオ酢酸カリウムで閉環し, 次いで脱アセチル化すると, 新規複素環である 2-phenyl-4*H*-pyridazino [4, 5-*e*] [1, 3, 4] thiadiazin-8 (7*H*)-one (2) が得られる。2 の 8-hydroxy 体をオキシ塩化リンでクロル化し, 続いて数種のアミン類と反応すると, それぞれ 8-chloro 体 (3), 8-amino 体 (4) を与える。8-Oxo 体 (2) は塩基性条件下および熱条件下に脱硫を受けて 3-phenyl-1*H*-pyrazolo [3, 4-*d*] pyridazin-5 (8*H*)-one (5) に環縮小した。同様な脱硫反応が, 8-chloro 体 (3), 8-amino 体 (4) においても起こることが明らかとなったが, 2 と 3, 4 の間には大きな反応性の差がみられた。2 は KOH-MeOH の条件で, 室温では 1 時間, 還流すれば 10 分で脱硫するが, 3, 4 では K_2CO_3 -DMF, 100° で 2 時間加熱という, より苛酷な条件が必要であった。また中性条件下でも 3, 4 は無溶媒でその化合物の融点付近まで加熱してはじめて脱硫体を得られた。この反応性の差違は pyridazine 環部分における β -aminoenone 構造の有無により都合よく説明できる。